

Title	鑄鐵に含有する窒素定量分析法に就て(第1報)
Author(s)	澤村, 宏; 津田, 昌利; 大村, 敬次
Citation	京都大学化研講演集 (1949), 18: 126-129
Issue Date	1949-07-05
URL	http://hdl.handle.net/2433/73908
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

不明であるが、陰極部における皮膜の生成による酸素過電圧の増大によるものと思われる。

第2圖に於ける實線は、金とテルルの平衡電位を標準Nカロメル電極電位 $=+0.56V$ として表したものである。圖に明かな如く、P點($KCN=0.1\%$)に於て、金の電位がテルルの電位より高くなる範圍が存在する。故に金粒がテルルと接觸して青化液中に存在し、青化カリの濃度がP點以下なる場合は、短絡電流の方向は金の溶解を妨げる様に流れる事になる。

次に酸化劑として $1\% Na_2O_2$ を添加した時の電位差を破線で示す。圖より明かな事は、

1) 酸化劑の存在する場合は、青化カリ溶液の濃度がさらに大なる點から、金の電位がテルルの電位より貴になる。

2) 金極に於て、過酸化ソーダを添加した場合は添加せざる場合に比し、各濃度に於ける電位はより貴となる。之は酸素の増加による分極の減少の爲と考えられる。

第1表は以上の實驗結果を總括したのである。

第 1 表

M	Au	Te	Ag	Au アマルガム	1% Na_2O_2	
					Au	Te
1	-0.349	-0.130	-0.283	-0.09	+0.038	+0.061
1/2	-0.303	-0.090				
1/10	-0.162	+0.037	-0.153	-0.06	+0.040	+0.104
1/10 ²	+0.160	+0.128	-0.026	+0.06	+0.215	+0.158
1/10 ³	+0.270	+0.311	+0.385	+0.26	+0.360	+0.178

金極の表面にアマルガムを施したものの電位は、水銀について行われた過去の實驗結果と同じ結果を示してゐる。普通の電極に於て、電極物質より卑なる物質を含有する時は、電位は大なる影響を受け、卑なる物質の量の増加につれ卑なる電位に近づく。此の場合に於ても同じ現象が認められる。

(昭和24年2月28日受理)

鑄鐵に含有する窒素定量分析法に就て(第1報)

The Method of Quantitative Adalysis of
Nitrogen Coddained in Cast Iron. I

澤村 宏・津田昌利・大村敬次

Hiroshi Sawaura, Masatoshi Tsuda and Keiji Omura.

同じ様な化學成分を有し乍ら、どうして鐵鋼材料の性質に良否の差異を生ずるかの原因に對

し、近年問題に成つて居るのは酸素、水素及び窒素等のガス成分であつて、此れに關し種々論議研究されて居る。此のガスに關する研究をせんとするには、先づ何よりも正確な測定又は分析が第一の武器として必要である。他の研究に際し窒素分析法が極めて重要な爲に此れの正確にして迅速を期する目的を以て、主研究に先立ち窒素分析に關する従來の諸研究を調査し先に日本學術振興會第19小委員會が制定せる標準法を基準として種々本分析法を検討し、實驗結果の一部を取纏め報告せるものである。従つて第1報では何ら新しい方法を述べるものではない。

普通鐵鋼中には約 0.001~0.01 %位の窒素が諸種なる形の窒化物として含有し、其の主なものゝ鐵窒化物であり、其他 Cr, V, W, Ti 及び Si 等の窒化物がある。（但し固溶體として入つて居るものもあり窒化物と判然とせない）。 Fe_2N , Fe_4N_2 等で示される窒化鐵は HCl に容易に可溶であり Al の窒化物も又同様である。之に反し其他の窒化物は不溶性残渣として殘留する爲に残渣中の窒素の定量も行う事が必要である。學振法では此爲に60%過鹽素酸と濃硫酸を以て残渣の分解を行う事として居るが、現在此點に關し種々論議があるものの様である。鐵鋼中の窒素分析方法の主なものは、(1) 蒸溜法、(2) 燃燒法、(3) 眞空熔融法等である。

扱、學振法は蒸溜法即ち Kjeldahl 法であつて、其分析要旨は試料を鹽酸で分解し窒素を發

第1表 各種電氣銑の分析一例

試料	HCl 分解による主液中の窒素		K ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ 分解による不溶性残渣中の窒素		全窒素量 %
	分解時間 min	N %	分解時間 min	N %	
N-1-a	15	0.0038			
"	30	0.0075			
"	60	0.0086			
"	120	0.0086			
"	180	0.0086			
"	270	0.0086			
N-1-b	60	0.0061	120	0.0049	0.011
"	60	0.0065	120	0.0045	0.011
"	60	0.0053*	120	0.0065*	0.012
"	60	0.0047*	120	0.0064*	0.011
N-1-c	120	0.0036	180	0.0032	0.007
N-2-a	60	0.0021	120	0.0069	0.009
"	60	0.0019	120	0.0056	0.008
N _s -1	60	0.0008	120	0.0024	0.003
"	60	0.0008	120	0.0013	0.002
N _s -2	60	0.0027	120	0.0031	0.006
"	60	0.0023	120	0.0039	0.006

*：同一試料にて細度異なる。

生機の水素で還元してアンモニウム鹽に變じ、次に NaOH で蒸溜して溜出アンモニアを一定量の規定硫酸に吸収せしめ、過剰の硫酸を規定苛性ソーダ溶液を用い指示藥としてアリザリンスルホン酸ナトリウムを以て滴定し、窒素を定量するにある。

(A) : HCl 分解による窒素定量法

先述の如く Fe の窒化物としての N が分析し得る。我々は HCl 分解に於て試料及び其の細度並びに加熱分解條件を一定とし、分解時間と其分析値との關係を明らかにし試料の完全なる分解を期したのである。試料は日銃工業株式會社提供の電氣銃である。實驗の結果 HCl 分解は一定條件の下に 30~60 分の加熱分解にて充分である事が知られた。即ち此の HCl による第 1 次分解の良否は次の残渣中の窒素の分析値に直ちに影響し、鑄鐵の組織或は機械的性質を論議する場合には全窒素量は勿論、斯く第 1 次、第 2 次の窒素即ち夫等の窒化物の種類に關係有る重要な問題であると考えられる。第 1 表に分析値の一例を示した。

(B) : HCl 不溶性残渣中の窒素定量法

茲では既述の如く Cr, V, W, Ti 及び Si 等の窒化物としての窒素が分析し得る。我々は學振法は種々の理由にて準據せず、H. Kempf 氏等の研究にある如く硫酸加里—硫酸法に依り残渣を分解し此の場合少量の硫酸銅を添加した。(A) の様に分解完了時間を定量的に求め、少く共 2h. 以上は加熱分解の必要を認めた。(B) に就ては現在も猶、實驗續行中である。不溶性残渣中の窒素定量法に關しては未だ研究す可き諸點があると考えられる。分析値の一例は第 1 表に示す。

(C) : 指 示 藥 に 就 て

學振法の定めた指示藥アリザリンスルホン酸ナトリウムは中和滴定の際、終點の判定が複雑にして可成り經驗を要す。我々は研究の結果、Sørensen の指示藥を採用した。然も先の指示藥の與える結果とは殆んど差異を認めないのである。猶、Tashiro 指示藥も試用したのであつて、之等三者に就て $n/100\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び $n/100\text{NaOH}$ の中和實驗を行い第 2 表の如き結果を得た。何れの場合にも CO_2 の影響には充分に留意する必要がある。

鑄鐵中の窒素分析は他の五元素の分析と比較すれば一層慎重を期さねばならぬ。例えば空實驗値も第 1 次 0.00004 g 以下、第 2 次 0.00008 g 以下とされて居る。従つて使用する蒸溜水も

第 2 表 各種指示藥と中和點

指 示 藥 別	中 和		變 色 酸 アルカリ	備 考
	使用せる $\text{N}/100\text{H}_2\text{SO}_4$ c.c.	中和に要せる $\text{N}/100\text{NaOH}$ c.c.		
Sørensen	10	10.3	赤—無—綠	變色鮮明終點最も明確
Alizarinsulfon- Saur, Natron	10	10.55	黃—橙—淡紅	變色最も複雑
Tashiro	10	10.4	藍———淡藍	稍々鮮明
Phenolphthaleine	10	10.9	無———淡紅	終點不正確

精製し試薬類等も分析用最高純度品が必要であり、又研究室の空氣汚染も NH_3 , NO_2 等は特に注意せなければならぬ。斯かる意味の豫備實驗の詳報は省略し、他の機會にゆすり度いと思う。

最後に實驗に際し終始熱心に助力された富田昭津君に感謝の意を表する次第である。

文 献

日本標準規格：鐵及鋼窒素分析方法

大川：水曜會誌第4巻第10號及第5巻第5號

宗宮：鐵と鋼第26年43～46(1)

宗宮：同上，第26年，882～92(12)

H. Kempf：Archiv für das Eisenhüttenwesen 1939～40, 1940～41

其他等

(昭和24年3月1日受理)